

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209583

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
 B32B 27/38  
 C08G 59/50  
 C08G 59/70  
 C08G 59/72  
 // C08J 5/24

(21)Application number : 10-011829

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1998

(72)Inventor : GO YOSHIYUKI

MIYAKE SUMIYA

NAGATA HIROSHI

OKUBO AKIKO

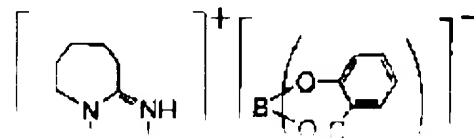
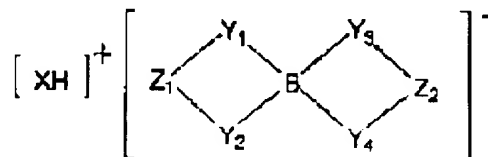
KOBAYASHI MINORU

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR LAMINATE, AND PREPREG AND LAMINATE  
 USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition used for laminates, capable of being sufficiently cured even in a short lamination time, having excellent storage stability, moldability and rapid curability and useful for printed circuit boards, etc., by compounding an epoxy resin, a polyamine and a specific onium borate as essential components.

SOLUTION: This epoxy resin composition comprises (A) an epoxy resin such as a bisphenol A type epoxy resin,



containing heterocyclic compound, Z1 is an organic group; Y1 and Y2 are each a group obtained by releasing a proton from a monovalent proton-donating

substituent, Z2 is Z1 or a group and Y3 and Y4 are each a group obtained by releasing a proton from a monovalent proton-donating substituent.

pts.wt. (per 100 pts.wt. of the component A) as essential components. It is preferable to produce a prepreg or a laminate from the composition and a substrate.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209583

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	P I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	Z
B 3 2 B 27/38		B 3 2 B 27/38	
C 0 8 G 59/50		C 0 8 G 59/50	
59/70		59/70	
59/72		59/72	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平10-11829

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月23日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 郷 義幸

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

(72) 発明者 永田 寛

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたブリブレッグおよび積層板

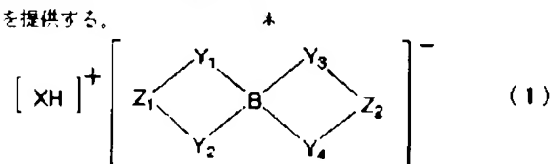
(57) 【要約】

【課題】 加熱成形時には速やかに硬化して高品質の成形品を与え、また、良好な成形性を有すると共に、常温付近においては長期にわたって安定に保存することが可能な、積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたブリブレッグおよび積層板を提供する。

★【解決手段】 エポキシ樹脂(A)、ポリアミン

(B)、及び硬化促進効果を有し、一般式【1】で表されるオニウムホレート(C)を、有機溶剤中に均一に溶解する。

【化1】



(2)

特開平11-209583

1

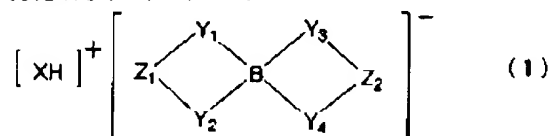
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（A）、ポリアミン（B）、及び一般式〔1〕で表されるオニウムホレート\*

\*（C）を必須成分とする積層板用エポキシ樹脂組成物。

【化1】



式中 Xは複素環式含窒素化合物を表す。また Z<sub>1</sub>は、置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>を有する有機基である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。また、Z<sub>2</sub>は、置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>を有する有機基である。Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は互いに同一でも異なってもよく、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>も互いに同一でも異なってもよい。

【請求項2】 一般式〔1〕で表されるオニウムホレート（C）の、置換基Y<sub>1</sub>、Z<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>及びY<sub>3</sub>、Z<sub>2</sub>、Y<sub>4</sub>で表されるプロトン供与体がプロトンを2個放出してなる基がそれぞれ、分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸、および、分子内に少なくとも2個の水酸基を有しカルボキシル基を有さないフェノール化合物から選ばれた1種が、プロトンを放出してなる基であることを特徴とする請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 一般式〔1〕で表されるオニウムホレート（C）の、Xで表される複素環式含窒素化合物が、シアヒシクロアルケン類の中から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 一般式〔1〕で表されるオニウムホレート（C）の、Xで表される複素環式含窒素化合物が、イミダゾール類の中から選ばれた1種であることを特徴とする請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

1560

【発明の詳細な説明】  
【技術分野】  
本発明は、積層板用エポキシ樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、成形時に加熱したときに速やかに硬化し、良好な成形性及び高品質の成形品を与えることができる、かつ常温付近においては長期にわたって安定に保存することが可能な、特にプリント配線板用として有用な樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板に関するものである。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【発明の属する技術分野】本発明は、速硬化可能な積層板用エポキシ樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、成形時に加熱したときに速やかに硬化し、良好な成形性及び高品質の成形品を与えることができる、かつ常温付近においては長期にわたって安定に保存することが可能な、特にプリント配線板用として有用な樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、エポキシ樹脂多層プリント配線板は、加工設備の自動化や省エネルギー、生産性のさらなる向上のため、短時間の加熱成形により所期の性能を発現することと求められている。ワニスに多量に触媒を添加することにより、短時間の加熱成形を可能にすることも出来るが、加熱成形時の硬化性は向上する反面、成形時の熔融粘度の上昇が著しくなり、回路パターンへの樹脂の埋め込み性等の成形性の面で制御が困難となる。また、触媒量を増加させることにより、室温付近での保存中に樹脂の硬化反応が進行してしまい、特性が低下する。このように高温での速硬化性と成形性、常温保存性を両立させることは困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、積層板用エポキシ樹脂組成物のこのような問題点を解決すべく、鋭意検討を進めた結果なされたもので、加熱成形時には速やかに硬化して高品質の成形品を与え、また、良好な成形性を有すると共に、常温付近においては長期にわたって安定に保存することが可能な、積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板を提供することを目的とする。

【0004】

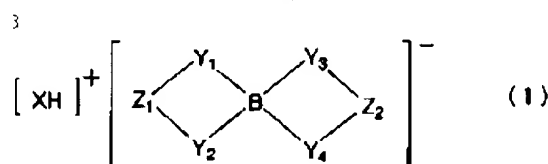
【課題を解決するための手段】即ち本発明は、エポキシ樹脂（A）、ポリアミン（B）、及び硬化促進効果を有するオニウムホレート（C）を必須成分とする積層板用エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明は、積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板を提供することを目的とする。

本発明は、積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板を提供することを目的とする。

本発明は、積層板用エポキシ樹脂組成物、並びにこれを用いたプリプレグおよび積層板を提供することを目的とする。

特開平11-209583



式中 Xは複素環式含窒素化合物を表す。また Z<sub>1</sub>は、置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>を有する有機基である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。またZ<sub>2</sub>は、置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>を有する有機基である。Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は互いに同一でも異なってもよく、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>も互いに同一でも異なってもよい。

【0006】

【発明の実施の形態】前述のように、エポキシ樹脂積層板の加熱成形時間を短縮するため、硬化促進効果を有する触媒を添加することは一般に行なわれているが、硬化速度が向上する反面、成形時の溶融粘度の上昇が著しくなり、回路パターンへの樹脂の埋め込み性等の成形性の面で制約が困難となる。また、室温付近での保存中に樹脂の硬化反応が進行してしまい、樹脂組成物やブリブレッグが室温においても長期間保存できないという欠点が生じる。

【0007】本発明においてはこのような問題を解決するため、硬化促進効果を有する触媒について鋭意検討した結果、一般式〔1〕で表されるオニウムボレート(Ⅰ)を用いることにより、加熱成形時間の短縮と、樹脂組成物やブリブレッグの長期保存の両立を可能にした。特に、ブリブレッグの使用状態であるBステータス状態において、成形性や常温保存性を犠牲にすることなしに、成形温度では最終硬化にいたる硬化速度が速く、硬化性、成形性、保存安定性を高度かつ同時に満たす、潜性触媒を技術骨子とするものである。

【0008】本発明において使用するエポキシ樹脂(A)としては、従来より電気絶縁用途に使用されてきたエポキシ基を2個以上有する任意のものを使用する。その例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

脂、シリコン変性エポキシ樹脂、コム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。更には、難燃性を付与するために、上述のエポキシ樹脂をハロゲン化した難燃化エポキシ樹脂あるいは上述のエポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールAとの共縮合物、上述のエポキシ樹脂にテトラプロモビスフェノールA、ビスフェノールAをブレンドしたもの、前述のエポキシ樹脂にジグリシジルエーテルテトラプロモビスフェノールAをブレンドしたもの等も使用することかできる。

【0009】また、ポリアミン(B)はエポキシ樹脂の硬化剤として作用するもので、具体的には、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジジアミノジフェニルエーテル、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジジエチル-5,5'-ジ4,4'-ジジメチルジフェニルメタン、3,3'-ジジメトキン-4,4'-ジジアミノジフェニル、3,3'-ジジメチル-4,4'-ジ-4,4'-ジジアミノジフェニル、2,2'-ジジクロロ-4,4'-ジジアミノ-5,5'-ジジメトキシジメチル、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジジアミノジフェニル、4,4'-ジメチレンビス(2-クロロアニリン)、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジジアミノベンズアネリト、3,3'-ジジヒドロキシ-4,4'-ジジアミノジフェニル、9,9'-ジビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9'-ジビス(4-アミノフェニル)アントラセン、エチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロキシジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン等が例示される。

【0010】また、ポリアミンとしてクアニシン誘導体を併用すると、保存安定性・硬化性などの特性向上に有効であり、そのようなクアニシン誘導体の例としては、ジシアニジアミド、ジシアニジアミトアニリンアダクト、ジシアニジアミト芳香族アミン付加物、1-オルソトリリンクアネイト、α-2,5-ジメチルグアネイト、α,ω-ジフェニルシクアネイト、α,α'-ビス(4-フェニル)クアニシンフェニルエーテル、p-クロロフェニルシクアネイト

等が例示される。また、触媒(Ⅰ)は、前記のような一般式〔1〕で表される。触媒(Ⅰ)は、複素環式含窒素化合物を表す。Xは、複素環式含窒素化合物を表す。また、Z<sub>1</sub>は、置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>を有する有機基である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。また、Z<sub>2</sub>は、置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>を有する有機基である。Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は互いに同一でも異なってもよく、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>も互いに同一でも異なってもよい。

触媒(Ⅰ)は、複素環式含窒素化合物を表す。Xは、複素環式含窒素化合物を表す。また、Z<sub>1</sub>は、置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>を有する有機基である。Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。また、Z<sub>2</sub>は、置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>を有する有機基である。Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基であり、同一分子内の置換基Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>がホウ素原子と結合してキレート構造を形成するものである。Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>は互いに同一でも異なってもよく、Y<sub>1</sub>、Y<sub>2</sub>、Y<sub>3</sub>、Y<sub>4</sub>も互いに同一でも異なってもよい。

(4)

特開平11-209583

5

6

うな化合物Xの例としては、例えば、シアザビシクロアルケン類、イミダゾール類、イミダゾリジン類、オキサゾール類、ピロール類、チアゾール類、ピリジン類、ピラジン類、モルホリン類、ヒリダジン類、ピリミジン類、ピラゾール類、キノキサリン類、キナゾリン類、フタロジン類、キノリン類、プリン類、インダゾール類、インドール類、インドラジン類、フェナジン類、フェナルン類、フェンチアジン類、ピロリン類、インドリン類、ピペリジン類、ピペラジン類、ピロリジン類等の化合物を挙げることからできる。

【0012】上記の複素環式含窒素化合物の中で、シアザビシクロアルケン類やイミダゾール類が特に好適であり、具体的な例としては、シアザビシクロアルケンの例としては、1,5-シアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,5-シアザビシクロ[4.4.0]-5-デセン、1,8-シアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられ、またイミダゾール類の例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンシルイミダゾール、2-クロロイミダゾール、2-シアノイミダゾール等を挙げることができる。

【0013】ホレート基側の有機基 $Z_1$ は、置換基 $Y_1$ 、 $Y_2$ を有する有機基であり、 $Y_1$ 、 $Y_2$ は1価のプロトン供与性置換基がプロトンを放出してなる基である。また、有機基 $Z_2$ は、置換基 $Y_3$ 、 $Y_4$ を有する有機基であり、 $Y_3$ 、 $Y_4$ は1価のプロトン供与性置換基がプロトン放出してなる基である。これらから構成される有機基 $Y_1-Z_1-Y_2$ 、および $Y_3-Z_2-Y_4$ は、2価以上のプロトン供与体がプロトンを2個放出してなる基であり、同一分子内の置換基 $Y_1$ 、 $Y_3$ および $Y_2$ 、 $Y_4$ は、ホウ素原子と結合してキレート構造を形成する。 $Z_1$ 、 $Z_2$ は互いに同一でも異なっていてよく、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ は互いに同一でも異なっていてよい。

【0014】このような置換基 $Y_1-Z_1-Y_2$ および $Y_3-Z_2-Y_4$ を与える、プロトン供与体 $HY_1-Z_1-Y_2$ 、 $H_2$ 、 $HY_3-Z_2-Y_4$ としては、カルボン酸やフェノール化合物、または多価アルコール類が含まれる。これらのプロトン供与体の中でも特に、分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸か、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸か、または分子内に少

ン酸の例では、例えば、o-フタル酸、1,8-ナフタル酸、2,3-ピリジンカルボン酸、トリメリト酸、ピロメリト酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などが挙げられる。また、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸の例としては、サリチル酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、4-ヒドロキシビフェニル-3-カルボン酸、2,2'-ビフェニル-4-カルボン酸などがあり、分子内に少なくとも2個の水酸基を有し、カルボキシル基を有さないフェノール化合物の例としては、カテコール、レゾルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,2'-ビフェノール等を挙げることができる。上記の化合物は一例であって、勿論これらに限定されるものではない。

【0016】本発明におけるオニウムホレート(C)は、エポキシ樹脂の硬化促進剤として作用するか、活性種であるオニウムカチオンとホレートアニオンが互いにイオン対を形成して保護されているために、常温では触媒活性が抑制されるか、成形時の温度においては、イオン対はアニオンとカチオンに解離して急激に触媒活性を発現するため、エポキシ樹脂組成物の常温保存性と速硬化性の両立が可能となる。また、これらのオニウムホレートを組み合わせ、あるいは、エポキシ樹脂組成物への添加量を変えることにより、樹脂組成物の硬化速度を容易に調整することが可能になり、成形性の面においても有利である。

【0017】また、オニウムホレートに、従来よりエポキシ樹脂積層板用に硬化促進剤として用いられている、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール・トリメリト酸付加物等のイミダゾール類や、その他当業者に公知の硬化促進剤を併用することももちろん可能である。

【0018】オニウムホレート(C)のエポキシ樹脂に対する配合量は、エポキシ樹脂100重量部に対して、0.01~10重量部であることが望ましい。オニウムホレートの配合量が10重量部より多くなると、成形時の粘度上昇が速くなり、成形性が低下する。また、樹脂組成物を溶媒に溶解したワニスの保存性も低下し、速硬化性と成形性・ワニス保存性の両立が困難になる。さら

に、配合量が10重量部より多くなると、樹脂組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物を基材に塗布して、硬化させるのは、積層板を調製するためには、樹脂組成物を反応性希釈剤あるいは溶剤に溶解して、ワニスとして用いるのが、一般的である。反応性希釈剤としては、

【0015】このような置換基 $Y_1-Z_1-Y_2$ および $Y_3-Z_2-Y_4$ を与える、プロトン供与体 $HY_1-Z_1-Y_2$ 、 $H_2$ 、 $HY_3-Z_2-Y_4$ の具体的な例としては、分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸か、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸か、または分子内に少

【0015】このような置換基 $Y_1-Z_1-Y_2$ および $Y_3-Z_2-Y_4$ を与える、プロトン供与体 $HY_1-Z_1-Y_2$ 、 $H_2$ 、 $HY_3-Z_2-Y_4$ の具体的な例としては、分子内にカルボキシル基を少なくとも2個有する芳香族カルボン酸か、分子内にカルボキシル基を少なくとも1個と水酸基を少なくとも1個有する芳香族カルボン酸か、または分子内に少

(5)

特開平11-209583

7

ル、スチレンオキサイト、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、ジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等を用いることが出来る。また、溶剤としては、アセトン、メチルエチルケチン、トルエン、キシレン、エチレンジクロールモノエチルエーテル及びそのアセテート化合物、フロピレングリコールモノエチルエーテル及びそのアセテート化合物、ジメチルホルムアミド、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【0020】また、塗布方法によっては、チタノトリブー性を付与するために、無機充填材を配合することも可能である。例えば、酸化アルミニウム、水和シリカアルミナ、酸化アンチモン、チタン酸バリウム、コロイダルシリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、マイカ、シリカ、シリコンカーバイド、タルク、酸化チタン、石英、酸化シリコニウム、珪酸シリコニウム、窒化ホロン、炭素、クラフタイト等の微粒子粉末が例示される。

【0021】また、銅などの金属箔との密着性あるいは無機充填剤との密着性の向上のため、カップリング剤の添加も可能である。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルキレート系カップリング剤等が使用可能であり、例えば、クロロプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロビルトリメトキシシラン、γ-ウレイトプロビルトリメトキシシラン、イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリメタクリルチタネート、イソプロビルトリ(シオキシルプロパノイルチタネート)チタネート、イソプロビルトリイソステアロイルシ(4-アミノベンゾイル)チタネート等が例示される。

【0022】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

【0023】(実施例1～6、及び比較例1～6、多層プリント配線板を調製し、特性評価のため、加熱成形時の成形性、得られた積層板の樹脂のガラス転移温度、吸

10

加熱成形後の多層プリント配線板の外層銅箔をエッチング処理により除去した後、露出したプリプレグ層から見える内層回路のパターンへの、樹脂の埋め込み性を比較評価した。

【0026】3. 吸湿半田耐熱性

得られた多層プリント回路板を、125℃、2.3気圧、1時間の条件にて、PCT(プレッシャーグッカーテスト)吸湿処理を行ない、更に、260℃の半田槽に2分間浮かべたときの、彫れ発生の有無を観察した。

【0027】4. プリプレグの保存性

塗布乾燥直後のプリプレグを、40℃で7日間保存し、保存後の流動性を比較評価した。

【0028】(実施例1～6)まず、基材厚0.18mm、銅箔厚35μmのガラスエポキシ両面銅張積層板を表面研磨し、ソフトエッチングして防錆処理膜を除いた後、エッチングにより回路を形成させた。これに一般的に里処理と呼ばれる酸化処理を施し、回路表面を粗化して、内層回路板を調製した。次に、表1に示すような組成比で各成分を配合して、エポキシ樹脂組成物ワニス

20

を調製し、これを定法により、厚さ180μmのガラス布に含浸させ、乾燥処理してプリプレグを得た。なお、実施例1～6で用いた6種類の硬化促進剤(オニウムボレート)の化学構造式を化[2]～化[7]に示した。

【0029】このプリプレグを、内層回路板の両面にそれぞれ1枚ずつ重ね合わせ、さらにその両側に、厚さ18μmの銅箔を1枚ずつ重ねて、真空圧プレスにて加熱成形し、多層プリント配線板を得た。加熱成形は室温から始めて、材料の昇温スピードは8℃/分とした。材料の最高到達温度は170℃で、昇温冷却を含めて成形に要した時間は60分間であった。この時の成形性、得られた積層板の樹脂のガラス転移温度、吸湿半田耐熱性、およびプリプレグの保存性の評価結果を、表1にまとめて示した。

【0030】

【表1】

40

【0031】(実施例1～6、及び比較例1～6、多層プリント配線板を調製し、特性評価のため、加熱成形時の成形性、得られた積層板の樹脂のガラス転移温度、吸湿半田耐熱性、およびプリプレグの保存安定性の評価を

表. 1

配合組成 (エポキシ樹脂との当量比)	硬化剤 (重量部)	比較例1 100	比較例2 100	比較例3 100	比較例4 100	比較例5 100	比較例6 100
配合組成 (エポキシ樹脂との当量比)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量92.5)	100	100	100	100	100	100
	ジアミンジフェニルメタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ジシアジアミド	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	DBU-BSA (試2)	2.5	—	—	—	—	—
	DBU-BDHN (試3)	—	3.5	—	—	—	—
	DBU-BHNA (試4)	—	—	4.0	—	—	—
成形条件	2MZ-BSA (試5)	—	—	—	3.0	—	—
	2P4MZ-BSA (試6)	—	—	—	—	2.5	—
	2MZ-BDHN (試7)	—	—	—	—	—	3.5
	多層成形時昇温速度 (°C/min)	8	8	8	8	8	8
材料特性	多層成形時間 (min)	60	60	60	60	60	60
	ガラス転移温度 (°C) (DMA法による)	153	152	150	156	155	162
	成形性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	吸湿率 (40°C)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

【0032】 (比較例1)より、実例4と同様にし

て、比較例1と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

比較例4と同様に、比較例4と同様に、

(6)

特開平11-209583

10

した。評価結果は表2にまとめて示した。

【0032】

【表2】

表. 2

配合組成 (エポキシ樹脂との当量比)	硬化剤 (重量部)	比較例1 100	比較例2 100	比較例3 100	比較例4 100	比較例5 100	比較例6 100
配合組成 (エポキシ樹脂との当量比)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (エポキシ当量92.5)	100	100	100	100	100	100
	ジアミンジフェニルメタン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ジシアジアミド	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	2-メチルイミダゾール	0.25	—	—	—	—	—
	2-フェニル-4-メチルイミダゾール	—	0.35	—	—	—	—
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	—	—	0.20	—	—	—
成形条件	ジメチルベンジルアミン	—	—	—	0.15	—	—
	4-メチルピリジン	—	—	—	—	0.25	—
	1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン	—	—	—	—	—	0.50
	多層成形時昇温速度 (°C/min)	8	8	8	8	8	8
材料特性	多層成形時間 (min)	60	60	60	60	60	60
	ガラス転移温度 (°C) (DMA法による)	145	146	139	135	138	138
	成形性	不良	不良	不良	不良	不良	不良
	吸湿率 (40°C)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25





(8)

特開平11-209583

13

較例はいずれも満足できるものではなかった。

【0040】

【発明の効果】本発明の積層板用エポキシ樹脂組成物は、硬化性に優れ、短い積層成形時間でも十分に硬化可能であり、常温における保存安定性、さらには成形性にも優れ、積層板あるいはプリント配線の製造に好適に用いることができる。特に、速硬化性に優れているので、\*

14

\*従来1回のプレスで150分以上かかっていた加熱成形時間を、60分程度まで短縮することが可能となり、製造コストが大幅に削減され、品質管理、在庫管理に費やす工数も大幅に削減されるようになる。また、成形性、ワニスの保存性、その他の物性は、従来の品質を維持することができ、高温での速硬化性と成形性、ワニスの常温保存性の両立に対して極めて有効である。

-----  
フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

識別記号

F I

// C 0 8 J 5/24

C F C

C 0 8 J 5/24

C F C

(72)発明者 大久保 明子

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ヘークライト株式会社内

(72)発明者 小林 稔

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友  
ヘークライト株式会社内